

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-33527

(P2002-33527A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 35/16		H 0 1 L 35/16	4 K 0 1 8
C 2 2 C 1/04		C 2 2 C 1/04	E
	12/00		
H 0 1 L 35/18		H 0 1 L 35/18	
	35/34	35/34	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)			

(21)出願番号	特願2000-213419(P2000-213419)	(71)出願人	000000033 旭化成株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成12年7月13日(2000.7.13)	(72)発明者	今岡 伸嘉 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	森本 勲 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
		(74)代理人	100066980 弁理士 森 哲也 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電材料およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 熱電性能が高いだけでなく、機械的強度および加工特性にも優れた熱電材料を得る。

【解決手段】 Sb、As、Te、およびSeから選択された1種以上の半金属元素を含む組成の結晶からなるA相と、A相を構成する半金属元素と融点が100℃以上1000℃以下である低融点元素とを含む組成のb相とを有し、たとえば、LaFe、CoSb<sub>1.2</sub>からなるA相の粒界に、Sb<sub>0.8</sub>Bi<sub>0.2</sub>からなるb相を存在させる。LaFe、CoSb<sub>1.2</sub>の高い熱電性能を保持しながら、b相の存在によって、良好な機械的強度および加工特性を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Sb、As、Te、およびSeから選択された1種以上の半金属元素を含む組成の結晶からなるA相と、A相を構成する半金属元素と融点が100℃以上1000℃以下である低融点元素とを含む組成のb相とを有し、A相の存在率が50.0体積%以上99.9体積%以下であり、b相の存在率が0.1体積%以上50.0体積%以下である物質の成形体からなる熱電材料。

【請求項2】 A相を構成する半金属元素としてSbを含む請求項1記載の熱電材料。

【請求項3】 A相はスクッテルダイト系材料からなる請求項1または2記載の熱電材料。

【請求項4】 b相を構成する低融点元素としてBiを含む請求項1乃至3のいずれか1項に記載の熱電材料。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれか1項に記載の熱電材料の製造方法において、

Sb、As、Te、およびSeから選択された1種以上の半金属元素を含む組成の結晶からなる材料と、融点が100℃以上1000℃以下である低融点元素を含む組成の材料とを用い、粉末焼結法で所定形状の成形体を得ることを特徴とする熱電材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ヘルチエ効果やゼーベック効果を発現し得る熱電材料およびその製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】例えば、金属または異種の半導体を接合して電気回路を形成し、直流電流を流すと一方の接合部で発熱、他方の接合部で吸熱現象が生じる。この現象はヘルチエ効果と称されている。ヘルチエ効果を利用して対象物を電子的に冷却することは熱電冷却と称され、その目的で用いられる素子は熱電冷却素子またはヘルチエ素子と称されている。

【0003】また、2つの接合部間に温度差を生じさせると、温度差に比例した起電力が発生する。この現象はゼーベック効果と称されている。ゼーベック効果で生じた起電力を利用して行う発電は熱電発電と称され、その目的に使用される素子は熱電発電素子と称されている。以上のような異種の金属または半導体を接合した基本構造を持つ素子は熱電素子と総称され、熱電素子に使用される熱電性能の高い金属あるいは半導体は熱電材料と称されている。

【0004】熱電冷却は、固体素子による冷却であるため、有害な冷媒ガスを用いる必要が無く、騒音発生も無く、局部冷却も可能であるという特徴を有する。さらに、熱電冷却素子は、電流方向を切り換えればヘルチエ効果による加熱が行えるため、精密な温度調節ができる。このような特徴を生かした熱電冷却素子の用途とし

ては、電子部品の冷却や精密な温度調節が挙げられる。また、熱電冷却素子を使用することによって、フロンなどの有害ガスを用いない冷蔵庫や冷凍冷蔵庫も実現できる。

【0005】熱電発電は、発電所、自動車などの熱機関の廃熱利用による発電、豊富な太陽エネルギーを利用した発電など、エネルギーの有効利用を可能にする。熱電素子の性能は、通常、ゼーベック係数( $\alpha$ )、電気伝導率( $\sigma$ )、出力因子(PF)、性能指数(Z)、無次元性能指数(ZT)、熱伝導率( $\kappa$ )、電気抵抗率( $\rho$ )で表される。これらの熱電素子の性能は、各種熱電性能と称されている。ここで、ゼーベック係数( $\alpha$ )、電気伝導率( $\sigma$ )、出力因子(PF)、性能指数(Z)、無次元性能指数(ZT)については、その値が大きい程、熱電素子の性能が高い。熱伝導率( $\kappa$ )および電気抵抗率( $\rho$ )については、その値が小さい程、熱電素子の性能が高い。

【0006】特に、無次元性能指数(ZT)は「 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$  (ここに、Tは絶対温度である)」で表され、熱電冷却における成績係数、熱電発電における変換効率等の熱電変換エネルギー効率を決定する重要な要素である。そのため、性能指数( $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ )の値が大きい熱電材料を用いて熱電素子を作製することにより、冷却および発電の効率を高めることが可能となる。即ち、熱電材料としては、ゼーベック係数( $\alpha$ )と電気伝導率( $\sigma$ )が高く、且つ熱伝導率( $\kappa$ )の低い材料が好ましい。

【0007】熱電発電素子は高温側と低温側の温度差を利用して発電し、熱電冷却素子は電流により低温側から高温側へ熱量を移動することによって機能を果たすため、これらの素子は温度の異なった部分に挿入されることになる。従って、低温側と高温側で熱膨張差が生じ、素子内に熱せん断応力が発生する。そのため、熱電材料には、熱電性能に加えて、機械的強度および加工特性等も要求される。

【0008】従来の熱電材料としては、Bi-Te系合金(Bi, Te, 組成を基とし、Sb, Te, および/またはBi, Se, との擬二元系あるいは擬三元系の固溶体)が挙げられる。この合金は、一方向性凝固法などで作製することによって、Bi, Te, の結晶構造がc方向に長い菱面体であってこのc方向にBiとTeが層状に並んだ構造となっているため、熱電性能が高い反面、c面で劈開され易い。したがって、Bi-Te系合金からなる熱電材料は、熱せん断応力に弱く、機械的強度が低いという問題点がある。

【0009】この問題点を解決するために、Bi-Te系合金を粉末焼結法で成形することによって、熱電性能を犠牲にしてせん断応力に強い熱電素子を得ることも提案されている。しかし、この方法では、460~500℃程度の温度領域で加圧成形する必要があるため、製造

コストが高くなる。最近では、室温～600℃程度の中温領域での熱電特性が高いことから、CoSb<sub>2</sub>を代表とするスクッテルダイト系材料とハーフホイスラー合金材料の実用化が期待されている。ただし、これらの材料は、熱伝導度が高いため性能指数が低く、現時点では実用化段階に至っていない。また、スクッテルダイト系材料については、機械的強度も良好ではない。

【0010】スクッテルダイト系材料に十分な機械的強度と熱電特性を付与するためには、例えば、特開平10-102160号公報に記載されているように1GPa以上の圧力で加圧成形するか、特開平11-40862号公報に記載されているように1μm以下に粉碎した後

に500～600℃で加圧熱処理する必要がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の問題点に着目してなされたものであり、熱電性能が高だけでなく、機械的強度および加工特性にも優れた熱電材料を提供することを課題とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、Sb、As、Te、およびSeから選択された1種以上の半金属元素を含む組成の結晶からなるA相と、A相を構成する半金属元素と融点が100℃以上1000℃以下である低融点元素とを含む組成のb相とを有し、A相の存在率が50.0体積%以上99.9体積%以下であり、b相の存在率が0.1体積%以上50.0体積%以下である物質の成形体からなる熱電材料を提供する。

【0013】A相としては、例えば、以下に示す材料①～⑨からなる結晶相が挙げられる。A相は、これらの材料のうちの一つの結晶相で構成されていてもよいし、2種以上の結晶相で形成されていてもよい。これらの材料は熱電特性の高い材料である。

①Bi-Te系合金に、3B族、4B族、5B族、6B族、または7B族に属する各種元素がドーピングされた多元系材料。Bi-Te系合金の具体例としては、BiとTeとの二元系固溶体、(Bi<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)と(Sb<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)との擬二元系固溶体、(Bi<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)と(Bi<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)との擬二元系固溶体、(Bi<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)と(Sb<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)と(Sb<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)との擬三元系固溶体等が挙げられる。

【0014】②Pb-Te、Pb-Sn-Te、Pb-Ge-TeなどのPbTe系材料、③(AgSbTe<sub>1-x</sub>)<sub>1-x</sub>、(GeTe)<sub>1-x</sub>などのTAGS系材料、④GdTe<sub>1-x</sub>、LaTe<sub>1-x</sub>などの希土類-カルコゲン系材料、⑤Ag-Sb-TeなどのSb-Te系材料、⑥Bi<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>、Sb<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>などのBi-Sb系材料、⑦ZnSb、Sb<sub>2</sub>などのZn-Sb系材料、⑧CoSb<sub>2</sub>を代表とするスクッテルダイト系材料、⑨XNiSn<sub>1-y</sub>Sb<sub>y</sub> (X=Zr, Hf, Ti, 0<y<1)、PtMnS

b、YNiSb等のハーフホイスラー合金系材料。

【0015】スクッテルダイト系材料は、8族元素Mと5B族元素(ブニコゲン)PnによりMPn<sub>2</sub>で表される組成の立方晶系の固溶体である。MとしてはCo、Rh、Irなどが挙げられ、PnとしてはSb、As、Pが挙げられる。また、MをFe、Ni、Pt、Pd、Ru、Osなどで置換したもの、PnをTe、Sn、Bi、Ge、Se、Siなどで置換したものも、スクッテルダイト系材料に含まれる。

【0016】また、スクッテルダイト系材料の結晶格子には、M、Pn<sub>2</sub>、当たり1個の割合で空格子が存在するが、この空格子の全部或いは一部に、La、Ce、Ybなどの希土類元素、Ba、Caなどのアルカリ土類元素、またはTlやSnなどが導入されたフィルドスクッテルダイトL<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub>Pn<sub>2</sub>材料(0<x≤1)も、スクッテルダイト系材料に含まれる。

【0017】ハーフホイスラー合金系材料は、α(Yを含む希土類元素、Ti、Zr、Hf、アルカリ土類金属、Pt等の8族元素)、β(Ni、Mn、Ag、Cuなどの遷移金属)、γ(5B族元素、6B族元素、Al、Sn)の3つの元素によりαβγで表される組成の立方晶岩塩型構造の金属間化合物である。ハーフホイスラー合金系材料の結晶構造の一例として、岩塩型立方晶の単位格子である単純立方格子の頂点に、最近接元素が他元素となるようにα原子とβ原子が配置され、半数の単純立方格子の体心位置にγ原子が配置されている結晶構造がある。

【0018】b相の組成は、A相を構成する半金属元素と、融点が100℃以上1000℃以下である低融点元素とを含む組成である。なお、b相には、これらの元素以外の元素が、b相全体の50原子%以下の割合で含まれていてもよい。b相用の低融点元素(融点が100℃以上1000℃以下である元素)としては、Bi、Zn、Al、In、Cd、Pb、Tl、Sn等が挙げられる。但し、Sb、As、Te、Seはb相用の低融点元素に含まれない。b相に2種類以上の元素を含む場合には、全ての元素の融点が100℃以上1000℃以下であるか、これらの元素の合金または化合物の融点がこの範囲にある必要がある。

【0019】b相の例としては、以下に示す相が挙げられる。b相はA相とは異なる相である。b相はこれらの相のうちの一つの相で構成されていてもよいし、2種以上の相で形成されていてもよい。これらの相は、半導体あるいは半金属的な性質を有する。Bi<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>、Sb<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>などの組成のSb-Bi相、Bi<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>などの組成のSe-Bi相、Bi<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>、BiTeIなどの組成のTe-Bi相、ZnSb、Zn<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>、Zn<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>などの組成のSb-Zn相、Zn<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>などの組成のAs-Zn相、ZnTeなどの組成のTe-Zn相、ZnSeなどの組成のSe-Zn相。

【0020】AlSbなどの組成のSb-Al相、AlAsなどの組成のAs-Al相、InSbなどの組成のSb-In相、InAsなどの組成のAs-In相、CuInTe<sub>2</sub>などの組成のTe-In相、TlInSe<sub>2</sub>などの組成のSe-In相、CdTeなどの組成のTe-Cd相、PbTeなどの組成のTe-Pb相、PbSeなどの組成のSe-Pb相、TlInTe<sub>2</sub>などの組成のTe-Tl相、TlInSe<sub>2</sub>などの組成のSe-Tl相。

【0021】以上のように、本発明の熱電材料は、熱電特性の高い材料からなるA相と、半導体あるいは半金属的な性質の材料からなるb相とで構成されている。また、b相は低融点で延展性のある元素を含む。したがって、この熱電材料は、A相の有する高い出力因子を保持しながら、b相によって熱伝導度が低減されるか電気伝導度が増大されるため、全体の性能指数が高くなる。これに加えて、b相に含まれる低融点元素による延展性に起因して、機械的強度および加工特性にも優れた熱電材料となる。このような特性を得るために、A相の存在率を50.0体積%以上99.9体積%以下とし、b相の存在率を0.1体積%以上50.0体積%以下とする必要がある。

【0022】本発明の熱電材料において、A相を構成する半金属元素としてSbを含むことが好ましい。これにより、各種熱電性能のうち特にゼーベック係数が大きい熱電材料が得られる。本発明の熱電材料において、b相を構成する低融点元素としてBiを含むことが好ましい。これにより、成形加工性が特に良好になり、電気伝導度の増大効果が大きくなる。また、b相がSb-Bi相であると、性能指数がより高い熱電材料が得られる。

【0023】本発明の熱電材料でA相がスキテルダイト系材料からなる場合には、b相を共存させることによって得られる効果が高い。すなわち、スキテルダイト系材料からなるA相にb相を共存させることによって、スキテルダイト系材料からなる熱電性能の高い熱電材料を、低温で成形可能にすることができる。本発明の熱電材料において、b相が、熱電性能の高いSb-Bi相である場合には、b相がA相の表面を囲むような構造であることが好ましい。このような構造であると、A相とb相の界面におけるフォノンの散乱効果が高いため、熱伝導度の低減効果が高くなる。ただし、このような構造ではなく、A相の粒界に微細なb相の結晶が分散しているような構造であっても、b相の微結晶がフォノンの散乱源となるため、熱伝導度の低減効果はある程度得られる。

【0024】本発明の熱電材料において、隣合うA相間に存在するb相をなす結晶の大きさ（厚さあるいは粒径）は例えば1nm～50μmとする。b相の結晶がこの程度の大きさであればb相の機能が十分に発揮される。b相をなす材料の電気伝導度がA相をなす材料より

も低い場合は、b相の結晶の大きさは小さい（薄い）方が好ましい。電気伝導度の低下量を少なくし、熱伝導度の低下量を大きくするために、b相の結晶の大きさは例えば1～1000nmであることが好ましい。

【0025】b相には、金属相であるb'相が含まれていてもよい。その場合、個々のb'相は十分に小さく、b相内に拡散された状態となっている必要がある。非常に少量の小さいb'相が、b相に分散状態で存在している場合であれば、ゼーベック係数と熱伝導度の性能を大きく損なうことなく、電気伝導度を大きくすることもできる。

【0026】また、このb'相がnmオーダーの大きさの結晶であれば、熱伝導度の低減作用を得ることができる場合もある。成形加工性の観点からは、b'相の存在が望ましい場合もある。このb'相のb相中での存在率は10体積%以下とする。本発明はまた、本発明の熱電材料の製造方法として、Sb、As、Te、およびSeから選択された1種以上の半金属元素を含む組成の結晶からなる材料（第1の材料）と、融点が100℃以上1000℃以下（好ましくは100℃以上650℃以下、より好ましくは100℃以上450℃以下）である低融点元素を含む組成の材料（第2の材料）とを用い、粉末焼結法で所定形状の成形体を得ることを特徴とする熱電材料の製造方法を提供する。

【0027】この方法で熱電材料を製造すると、焼結の際に、第1の材料の半金属元素と第2の材料の低融点元素とが反応し、第1の材料（A相をなす結晶）の粒界に、半金属元素と低融点元素とを含む組成であって、半導体あるいは半金属的な性質の相（b相）が生じる。第2の材料の低融点元素（b相をなす低融点元素）として融点が100℃未満の元素を使用すると、半金属元素と低融点元素との反応が十分に進まないうちに、低融点元素が溶けてA相の結晶粒界に存在しない状態となる。これにより、特に粉末焼結法で成形加工する場合は、加圧成形法では型から成形体が抜けなくなったり、常圧成形法では成形体の形が崩れたりする。

【0028】低融点元素の代わりに融点が1000℃を超える元素を用いると、A相をなす結晶粒の周りにこの元素が拡散しないうちに焼結が終了して、A相をなす結晶の粒界にb相が形成されない恐れがある。また、A相をなす結晶粒が成長して大きくなるため、b相の機能が十分に発揮されない。第2の材料として使用する低融点元素の融点は、100℃以上450℃以下であることが特に好ましい。450℃以下の低温で熱電材料の成形加工が可能となるため、成形加工性が特に良好になって、低コストで製造できるようになる。また、450℃以下ではA相をなす結晶の粒成長が起こらないため、b相の機能が十分に発揮されて、得られる熱電材料の熱伝導度が特に低くなる。

【0029】特に、融点が271℃であるBiを使用す

ることが好ましい。b相の低融点元素としてBiを使用することによって、得られる熱電材料の成形加工性が特に良好となるとともに、熱電性能も良好となる。A相の融点は、b相をなす低融点元素の融点以上であることが好ましい。この場合、熱処理条件によっては、粒界にb相をなす低融点元素の拡散状態が良好となって、得られる熱電材料の各種熱電性能が向上する。好ましい組合せは、A相の融点が650℃を超えていて、b相をなす低融点元素の融点が650℃以下である組合せである。さらに好ましい組合せは、A相の融点が450℃を超えていて、b相をなす低融点元素の融点が450℃以下である組合せである。

【0030】本発明の熱電材料を本発明の方法で製造した場合、b相をなす半金属元素は、(a) A相の主相を構成していた半金属元素か、(b) A相の副相A'相を構成していた半金属元素に由来するものである。なお、(a)の場合には、前記半金属元素以外のA相に含まれていた元素が、b相に混在することが多い。この混在する元素のb相での存在比が原子比で50%を超えない限り、本発明の方法で製造された熱電材料の各種熱電性能は良好なものとなる。

【0031】(a)の場合であって、Sb、As、Te、およびSeから選択された1種以上の半金属元素を含む組成の材料(A相用の材料)として、AgやSn等の金属元素を含む材料を使用して製造された熱電材料は、b相に前記金属元素が混在され易いが、例えばSb-Zn系材料からなるb相に、AgやSnが0.1~20体積%程度含まれていても問題はない。これらの金属元素が適切な組成で含まれていることによって、得られる熱電材料の各種熱電性能が向上することもある。

【0032】また、本発明の熱電材料を本発明の方法で製造する際に、A相とb相との界面によるフォノンの散乱効果を高める目的で、通常、公知の方法で粉碎された粉体をA相材料として使用することが好ましい。この場合、A相材料は粒子の表面が乱れた状態となっているため、粒子の内部より表面の結晶性が悪く、表面の熱電性能が劣った状態にある。このA相の粒子の表面にb相が形成される際に、A相の粒子の表面がb相形成用に添加された低融点元素でクリーニングされる。これと同時に、A相とb相との界面におけるフォノンの散乱効果が得られるため、この方法で得られた熱電材料は各種熱電性能が高いものとなる。

【0033】(b)の場合には、主相であるA相より副相であるA'相の方が通常は熱電性能が劣るため、A相にA'相が存在する熱電材料はA'相が存在しないA相からなる熱電材料よりも熱電性能が低い。特にA'相が金属相である場合は、ゼーベック係数が低下し、熱伝導度が増加する傾向がある。この熱電材料に低融点元素を添加して、A'相全体又はその粒界を半導体化することにより、A相の熱電性能の低下を抑えることができる。こ

れを副相のクリーニング効果と呼ぶ。

【0034】このクリーニングが十分に行われず、A相にA'相が存在する熱電材料であっても、A'相の存在率が全体の10体積%以下であり、個々のA'相が分散された状態となっていれば、熱電性能の低下を小さく抑えることができる。また、A相に添加する低融点元素の種類によっては、A相にA'相が存在する熱電材料の熱電性能が、A'相が存在しないA相からなる熱電材料よりも高くできることもある。

10 【0035】以上のように、A相とb相とからなる熱電材料がA相のみからなる熱電材料よりも熱伝導度が低くなるメカニズムとしては、主に、A相の結晶粒子表面のクリーニング効果と副相のクリーニング効果(半導体化)が挙げられる。また、A相の粒界に分散状態で存在するb相の微結晶によるフォノンの散乱効果も挙げられる。

【0036】例えば、La-Fe-Co-Sb系材料からなるA相と、Sb-Zn系材料からなるb相で構成された熱電材料として、SbよりもZnの比率が多い組成であって、大きさが0.3~100nmであるSb-Zn結晶が、b相内に存在しているものが確認されている。この熱電材料の熱伝導度が特に小さい理由は、この微細なSb-Zn結晶の存在によるものと推測される。

20 【0037】本発明の熱電材料は、例えば、粉末焼結法によって製造することができる。その場合にはまず、第1の材料(A相をなす結晶)と第2の材料(b相を構成する低融点元素を含む材料)とを粉体状で混合する。第1の材料として粒径が0.1μm未満の粉体を使用すると、A相をなす結晶の表面が酸化されやすくなるため、得られる熱電材料の電気伝導度が低下する。また、A相をなす結晶粒が凝集し易くなるため、熱電材料のA相の粒界にb相が十分に形成され難くなる。第1の材料として粒径が100μmより大きいものを使用すると、熱電材料のA相の粒界でのb相によるフォノンの散乱効果が十分に得られなくなるため、熱伝導度の低減効果が低くなる。

30 【0038】したがって、第1の材料として粒径が0.1~100μmであるものを使用することが好ましい。第1の材料として粒径が0.5~10μmであるものを使用すると、得られる熱電材料の各種熱電性能が向上するため特に好ましい。第1の材料をこのような好ましい粒径にするために、通常、第1の材料は粉碎工程によって粉碎された後に、第2の材料と混合される。この粉碎は、例えば、粉碎機として、ジョークラッシャー、スタンプミル、ロータミル、ピンミル、コーヒミル、ボールミル、ジェットミル、アトライター等を用いて行われる。

50 【0039】なお、第1の材料は、ガスアトマイズ法、固相反応法、R/D法(還元拡散法)、メカニカルアロイニング法などで製造することにより、粉体状で得ること

もできる。この方法で得られた粉体の粒径が前述の好ましい範囲にあれば、粉碎工程を行う必要はない。第2の材料も粉体状のものを使用することが好ましい。第1の材料と第2の材料との混合工程は、自動乳鉢、V型ミキサ、タンブラ、リボンミキサ、ロータリミキサなど、通常用いられる混合機を使用して行うことができる。第1の材料および/または第2の材料の粉碎とこの混合工程とを同時に行ってもよい。

【0040】次に、第1の材料と第2の材料との粉体状の混合物を型に入れて成形し、100℃以上の温度で焼結する。熱処理雰囲気は非酸化性雰囲気であることが好ましく、アルゴンやヘリウムなどの希ガス、窒素ガス中などの不活性ガス中で、或いは水素ガスを含む還元ガス中で熱処理を行うことが好ましい。また、焼結時の圧力は、常圧、加圧下、あるいは真空中のいずれであっても構わない。

【0041】この熱処理によって、第1の材料の半金属元素と第2の材料の低熔点元素とが反応して、第1の材料(A相をなす結晶)の粒界に、半金属元素と低熔点元素とを含む組成の結晶からなる、半導体あるいは半金属的な性質の相(b相)が生じる。この熱処理は成形と同時にすることもでき、ホットプレス法、HIP法、SPS法(放電プラズマ焼結法)などのような加圧熱処理法が採用できる。これらの方法のうち、SPS法を採用すると熱処理時間を短くすることができる。

【0042】また、この方法では、第2の材料として、融点が100℃以上1000℃以下の低熔点元素を使用することによって、低熔点元素が蒸散などで大量に失われることがないため、成形体に変形が生じたり、加圧熱処理の際に型から抜けなくなったりすることが避けられる。混合物の成形を冷間プレスで行った後に熱処理を行う場合には、熱処理後の成形体が十分な機械的強度を有するように、第2の材料の添加量、熱処理条件(温度および時間)、熱処理後の冷却速度などを工夫する必要がある。例えば、A相の粒界が微細な結晶相またはアモルファス相になるように、材料組成、熱処理条件などを制御する。このような制御を行うことにより、b相によるフォノンの散乱効果が特に高くなるため、得られる熱電材料の機械的強度が高くなるだけでなく、得られる熱電材料の熱伝導度を低くすることができる。

【0043】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について説明する。本発明の実施形態に相当する熱電材料を以下のようにして作製した。まず、純度99.9%のLa、純度99.5%のFe、純度99.9%のCoを、原子比で1:3:1となるようにアーク溶解を行った後、純度99.99%のSbを、原子比で(La+Co+Fe):Sb=5:14となるように添加して、さらにアーク溶解を行った。このようにして得られたインゴットに対して、Ar雰囲気中、600℃で40時間の条件

で、均質化焼鈍処理を行った。

【0044】次に、このインゴットの組成をICP発光分析法で調べた。その結果、このインゴットの組成は $La_{1.1}Fe_{1.1}Co_{1.1}Sb_{7.1}$ であった。また、このインゴットをX線回折装置にかけて、CuK $\alpha$ 線によるX線回折スペクトルを得た。この結果から、このインゴットは、LaFe、CoSb<sub>2</sub>を主相(A相)とする結晶であり、副相としてSb相と微量の(Fe、Co)Sb<sub>2</sub>相を含むことが分かった。

【0045】次に、このインゴットをコーヒーミルで粗粉碎することにより、粒径を1.06 $\mu$ m以下にした。次に、この粗粉体を、Ar雰囲気中で回転ボールミルで微粉碎することにより、平均粒径2 $\mu$ mの微粉体(第1の材料)を得た。次に、この微粉体に、平均粒径1~2 $\mu$ mのBi(純度99%)粉体(第2の材料)を、8重量%の割合で添加し、ヘキサンで湿潤させた状態で乳鉢により混合した。この混合粉体をグラファイト製の型に入れ、415℃、45MPa、5分間の条件でSPS法による焼結を行うことにより成形体を得た。

【0046】この成形体の組成をICP発光分析法で調べたところ、 $La_{1.1}Fe_{1.1}Co_{1.1}Sb_{7.1}Bi_{1.1}$ であった。また、この成形体をX線回折装置にかけて、CuK $\alpha$ 線による回折X線スペクトルを得た。この結果から、この成形体は、LaFe、CoSb<sub>2</sub>からなるA相と、Sb-Bi相からなるb相とで構成されることが分かった。

【0047】また、この成形体の断面の微構造を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し、EDXによる各相の同定を行ったところ、b相がA相を取り囲んでいるような微構造であることが分かった。また、この成形体は、LaFe、CoSb<sub>2</sub>からなるA相と、Sb<sub>10</sub>Bi<sub>14</sub>からなるb相とで構成され、A相の存在率が81体積%(原子比で87%)でありb相の存在率が19体積%であった。この成形体を実施例1とする。

【0048】実施例2として、CeCo、Sb<sub>2</sub>(微量のBiを含む)からなるA相(フィルドスケッチルダイト構造)と、微量のCe等を含みSb:Bi=2:8(原子比)であるSb-Bi相からなるb相とで構成され、A相の存在率が87体積%(原子比で93%)でありb相の存在率が13体積%である物質からなる成形体を得た。成形体の組成は $Ce_{1.1}Co_{1.1}Sb_{8.8}Bi_{1.1}$ であった。

【0049】この実施例2の成形体は以下のようにして作製した。まず、純度99.9%のCe、純度99.9%のCoを原子比で1:4となるようにアーク溶解を行った後、純度99.99%のSb及びBiを原子比で(Ce+Co):Sb:Bi=5:13:1.3となるように添加して、さらにアーク溶解を行った。このようにして得られたインゴットに対して、Ar雰囲気中、600℃で40時間の条件で、均質化焼鈍処理を行った。



11

【0050】次に、このインゴットの組成をICP発光分析法で調べた。その結果、このインゴットの組成は $\text{Ce}_{1.1}\text{Co}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{0.9}$ であった。また、このインゴットをX線回折装置にかけて、 $\text{CuK}\alpha$ 線によるX線回折スペクトルを得た。さらに、この成形体の断面の微構造を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し、EDXによる各相の同定を行った。この結果から、このインゴットは、 $\text{CeCo}_2\text{Sb}_{12}$ (微量のBiを含む)を主相(A相)とする結晶であり、副相として、微量のCe等を含み $\text{Sb}:\text{Bi}=2:8$ (原子比)である $\text{Sb}-\text{Bi}$ 相を含むことが分かった。

【0051】次に、このインゴットをコーヒーミルで粗粉砕することにより、粒径を $106\mu\text{m}$ 以下にした。次に、この粗粉体を、 $\text{Ar}$ 雰囲気中で回転ボールミルで微粉砕することにより、平均粒径 $2\mu\text{m}$ の微粉体を得た。次に、この微粉体をグラファイト製の型に入れ、 $415^\circ\text{C}$ 、 $45\text{MPa}$ 、5分間の条件でSPS法による焼結を行うことにより成形体を得た。

【0052】実施例3として、 $\text{La}_{0.9}\text{Fe}_1\text{CoSb}_{12}$ からなるA相と、 $\text{Sb}_{12}\text{Bi}_{12}$ からなるb相とで構成され、A相の存在率が92体積%(原子比で95%)でありb相の存在率が8体積%である物質からなる成形体を得た。成形体の組成は $\text{La}_{0.9}\text{Fe}_{1.1}\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{11.7}\text{Bi}_{1.3}$ であった。この成形体は、組成が $\text{La}_{0.9}\text{Fe}_{1.1}\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{11.7}$ であるインゴットを用い、Biの添加量を4重量%とした点以外は、実施例1と同じ方法で作製した。

【0053】比較例1として、 $\text{LaFe}_2\text{CoSb}_{12}$ からなるA相の粒界相のほとんどがSb相である物質からなる成形体を得た。この成形体は、Biの添加を行わず、焼結温度を $490^\circ\text{C}$ とした点以外は、実施例1と同じ方法で作製した。この成形体の組成は、実施例1のインゴットと同じ $\text{La}_{0.9}\text{Fe}_{1.1}\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{11.7}$ であった。なお、焼結温度を実施例1と同じ $415^\circ\text{C}$ として作製しようとしたが、この場合にはグラファイト型から取り出した時に成形体が砕けてしまい、成形体の機械的強度が不十分であった。

【0054】比較例2として、 $\text{La}_{0.9}\text{Fe}_1\text{CoSb}_{12}$ からなるA相の粒界相のほとんどがSb相である物質からなる成形体を得た。この成形体は、組成が $\text{La}_{0.9}\text{Fe}_{1.1}\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{11.7}$ であるインゴットを用いた点以外は、比較例1と同じ方法で作製した。このようにして得られた実施例1～3および比較例1、2の成形体について、室温でのゼーベック係数( $\alpha$ )、電気伝導度( $\sigma$ )、熱伝導率( $\kappa$ )を測定した。これらの測定結果を表1に示す。また、これらの値から計算される性能指数( $Z$ )の値も表1に併せて示す。

【0055】

【表1】

12

	成形体の組成	A相の組成	A相比率 (vol%)	b相の組成	$\alpha$ ( $\mu\text{V/K}$ )	$\sigma$ ( $\text{kS/m}$ )	$\kappa$ ( $\text{W/mK}$ )	$Z$ ( $\times 10^{-3}/\text{K}$ )
実施例1	$\text{La}_{0.9}\text{Fe}_{1.1}\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{11.7}\text{Bi}_{1.3}$	$\text{LaFe}_2\text{CoSb}_{12}$	81	$\text{Sb}_{12}\text{Bi}_{12}$	79	126	2.3	3
実施例2	$\text{Ce}_{0.4}\text{Co}_{2.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.0}$	$\text{CeCo}_2\text{Sb}_{12}$ *	87	$\text{Sb}_{12}\text{Bi}_{12}$	-52	85	1.5	2
実施例3	$\text{La}_{0.9}\text{Fe}_{1.1}\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{11.7}\text{Bi}_{1.3}$	$\text{La}_{0.9}\text{Fe}_1\text{CoSb}_{12}$	92	$\text{Sb}_{12}\text{Bi}_{12}$	85	101	2.2	3
比較例1	$\text{La}_{0.9}\text{Fe}_{1.1}\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{11.7}$	$\text{LaFe}_2\text{CoSb}_{12}$	89	(Sb相)	87	22	2.1	0.8
比較例2	$\text{La}_{0.9}\text{Fe}_{1.1}\text{Co}_{0.9}\text{Sb}_{11.7}$	$\text{La}_{0.9}\text{Fe}_1\text{CoSb}_{12}$	97	(Sb相)	75	12	2.3	0.3

※:微量のBiを含む

【0056】これらの結果から、実施例1～3の成形体は、比較例1、2の成形体と比較して電気伝導度が著しく高く、ゼーベック係数および熱伝導度の点でも良好であって、高い性能指数を有することが分かる。実施例2の成形体では、特に低い熱伝導率が得られた。また、実施例1～3の成形体は、回転速度 $1500\text{rpm}$ のダイヤモンドカッタにより $1\text{mm}$ 以下の大きさに切削しても、成形体に割れが生じなかった。ただし、実施例2の成形体で僅かなチッピングが生じる場合があった。これ

に対して比較例1, 2の成形体は、プラスチックの裏打ちをした場合でも、回転速度100rpmのダイヤモンドカッタによる切削で、成形体に亀裂が生じることがあった。すなわち、実施例1～3の成形体は比較例1, 2の成形体よりも、著しく高い機械強度および加工特性を\*

\*有することが分かった。

【0057】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、熱電性能が高いだけでなく、機械的強度および加工特性にも優れた熱電材料が得られる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 山中 章三

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業  
株式会社内

Fターム(参考) 4K018 AA40 EA22 KA32